

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	1115	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same ((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (component particle powder particulate granules granulate material)) same (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:17
L2	2784	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) ((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (component particle powder particulate granules granulate material)) same (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:17
L3	248	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (component particle powder particulate granules granulate material)) same (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:21
L4	106	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (component particle powder particulate granules granulate material)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:43
L5	75	(organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (component particle powder particulate granules granulate material)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 19:23

L6	17	(organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (particle powder particulate granules granulatel)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 20:44
L7	62	(organic same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$) near4 (particle powder particulate granules granulatel)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 19:27
L8	45	7 not 6	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 19:27
L9	5	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$ fullerene nano\$tube) near4 (particle powder particulate granule granular granulate)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:45
L10	17	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (organic same (((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$ fullerene nano\$tube) near4 (particle powder particulate granule granular granulate)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 19:46
L11	44	(313/502-504,506.ccls. 428/690.ccls.) and (((((conduct\$3 metal metallic semi\$conduct\$ fullerene nano\$tube) near4 (particle powder particulate granule granular granulate)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:44

L12	0	(organic same (mixed mixing mixture embed\$3 dispers\$3) same (((carbon) near4 (particle powder particulate granules granulatel)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 20:44
L13	10	(313/502-512.ccls. 428/690.ccls.) and (((((carbon) near4 (particle powder particulate granule granular granulate)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:47
L14	0	(313/502-512.ccls. 428/690.ccls.) and (((((carbon) near4 (dopant nano\$particle nano\$tube)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:47
L15	0	(313/502-512.ccls. 428/917.ccls.) and (((((carbon) near4 (dopant nano\$particle nano\$tube)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:47
L16	0	(313/502-512.ccls. 428/690,917.ccls.) and (((((carbon) near4 (dopant doping doped nano\$particle nano\$tube)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:48
L17	23	(313/502-512.ccls. 428/690,917.ccls.) and (((((carbon) with (dopant doping doped nano\$particle nano\$tube)) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:52

L18	23	(313/502-512.ccls. 428/690,917.ccls.) and (carbon with (dopant doping doped nano\$particle nano\$tube) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:53
L19	24	(313/502-512.ccls. 428/690,917.ccls.) and (carbon with (dopant doping doped nanotube nano\$particle nano\$tube) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:54
L20	106	(carbon with (dopant doping doped nanotube particle nano\$structure nanostructure powder particulate granule granulate nano\$particle nano\$tube) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	US-PGPUB; USPAT	OR	ON	2005/03/06 20:55
L21	24	(carbon with (dopant doping doped nanotube particle nano\$structure nanostructure powder particulate granule granulate nano\$particle nano\$tube) with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive)))) and (organic with (electro\$luminescen\$3 luminescen\$3 (light near3 (emitting emission emissive))))	EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2005/03/06 20:55

DERWENT-ACC-NO: 1998-004352

DERWENT-WEEK: 199801

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electric field light emitting fluorescent material -
comprises zinc sulphide containing at least one activator
selected from copper and manganese; and at least one
co-activator selected from chlorine, bromine, iodine and
aluminium

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0081130 (April 3, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09272866 A	October 21, 1997	N/A	006	C09K 011/56

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09272866A	N/A	1996JP-0081130	April 3, 1996

INT-CL (IPC): C01B013/34, C01G009/08 , C09K011/00 , C09K011/02 ,
C09K011/08 , C09K011/56

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09272866A

BASIC-ABSTRACT:

An electric field light emitting fluorescent material consists of electric field light emitting fluorescent material particles contg. the following in zinc sulphide: (a) at least one activator selected from copper and manganese; and (b) at least one co-activator selected from chlorine, bromine, iodine, and aluminium. A hydrophobic film is provided on the surfaces of the fluorescent material particles. The hydrophobic film consists of a matrix phase containing (a) at least one metal oxide particles selected from silicon dioxide, aluminium oxide, and titanium dioxide; and (b) at least one selected from silicon dioxide, aluminium oxide, titanium dioxide, and their derivs.

Also claimed is the prodn. comprising: (a) dispersing the electric field light emitting fluorescent material particles and the metal oxide particles into an organic solvent soln. contg. a matrix phase precursor consisting of at least one selected from the metal alkoxide of silicon dioxide, aluminium oxide, titanium dioxide, and their deriv. to prepare a dispersing element; (b) removing the organic solvent from the dispersing element; (c) converting the

precursor to the matrix phase; and (d) forming the film consisting of the metal oxide particles and the matrix phase on the surfaces of the electric field light emitting fluorescent material particles.

USE - In a thin electroluminescent panel.

ADVANTAGE - Covering the surfaces of the fluorescent material particles by the hydrophobic film dramatically enhances moisture proof without highly causing adverse effects on the characteristics of the fluorescent material.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ELECTRIC FIELD LIGHT EMIT FLUORESCENT MATERIAL COMPRISE ZINC

SULPHIDE CONTAIN ONE ACTIVATE SELECT COPPER MANGANESE ONE CO
ACTIVATE SELECT CHLORINE BROMINE IODINE ALUMINIUM

DERWENT-CLASS: L03 U11 X26

CPI-CODES: L03-C02B; L03-C02C;

EPI-CODES: U11-A15; X26-J;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1544U; 1694U ; 1966U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-001792

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-003317

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272866

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/56	C P C		C 0 9 K 11/56	C P C
C 0 1 B 13/34			C 0 1 B 13/34	
C 0 1 G 9/08			C 0 1 G 9/08	
C 0 9 K 11/00			C 0 9 K 11/00	F
11/02			11/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-81130

(22) 出願日 平成8年(1996)4月3日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 立木 宏明

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 高原 武

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 占部 貴子

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電場発光蛍光体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実用上十分な防湿性と蛍光体特性を有する電場発光蛍光体を提供する。

【解決手段】 金属酸化物微粒子と金属酸化物マトリックス相からなる疎水性被膜を有する電場発光蛍光体；および金属アルコキシドを溶解させた有機溶媒溶液に、電場発光蛍光体と金属酸化物微粒子とを分散させ、有機溶媒を除去し、金属アルコキシドを金属酸化物マトリックス相に転換させて、電場発光蛍光体の表面に、金属酸化物微粒子およびマトリックス相からなる疎水性被膜を形成させる電場発光蛍光体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫化亜鉛に、銅およびマンガンから選ばれた少なくとも1種の付活剤と、塩素、臭素、ヨウ素およびアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の共付活剤とを含有する電場発光蛍光体粒子であって、該蛍光体粒子表面に、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンから選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粒子、ならびに二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよびそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種を含むマトリックス相からなる疎水性被膜が設けられていることを特徴とする電場発光蛍光体。

【請求項2】 金属酸化物微粒子の平均粒径が2〜30nmである、請求項1記載の電場発光蛍光体。

【請求項3】 硫化亜鉛に、銅およびマンガンから選ばれた少なくとも1種の付活剤と、塩素、臭素、ヨウ素またはアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の共付活剤を含有する電場発光蛍光体粒子、ならびに二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンから選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粒子を、上記金属の金属アルコキシドおよびその誘導体から選ばれた少なくとも1種からなるマトリックス相前駆体を含む有機溶媒溶液中に分散させて、分散体を調製する工程；ならびに該分散体より有機溶媒を除去し、該前駆体を二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよびそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種を含むマトリックス相に転換させ、電場発光蛍光体粒子の表面に、該金属酸化物微粒子と該マトリックス相からなる被膜を形成させる工程を含むことを特徴とする電場発光蛍光体の製造方法。

【請求項4】 金属アルコキシドが、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシドおよびその誘導体から選ばれた少なくとも1種である、請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールである、請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機分散型の電場発光蛍光体（以下、EL蛍光体という）およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機分散型のEL蛍光体は、これを誘電体中に分散させて発光体層を形成させ、この発光体層の両側に電極を配置するとともに、少なくとも一方の電極を透明電極で構成し、これら電極間に交流電圧を印加することにより発光させるものである。このようなEL蛍光体としては、硫化亜鉛を母体とし、これに付活剤として銅やマンガン、また共付活剤として塩素、臭素、ヨウ

素、アルミニウムなどを含有させたものが一般的に用いられている。

【0003】しかし、上述のようなEL蛍光体は、水分の存在下で発光させると急激に劣化する。そのため、通常の分散型EL素子は、素子作製の際に、発光層である蛍光体層を十分に乾燥させ、さらにポリクロロトリフルオロエチレンフィルムなどの防湿フィルムで保護する構造が採用されている。

【0004】現在、分散型EL素子に用いられている防湿フィルムは高価であり、そのため、防湿フィルムを用いずに分散型EL素子を作製する技術が要求されている。したがって、EL蛍光体に直接に防湿処理を施すことが検討されている。たとえば高温に保たれた蛍光体を入れた容器に、キャリアガスとともにトリメチルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物またはアルミニウムトリアルコキシドを吹き込み、酸化アルミニウムとしてEL蛍光体の表面に付着させる方法（特開平2-38482号公報、米国特許4585678号明細書参照）、ならびに100〜150℃に保たれた蛍光体を入れた容器に四塩化チタン、四塩化ケイ素のような加水分解性金属化合物と水蒸気とを吹き込み、気相加水分解により二酸化チタンまたは二酸化ケイ素としてEL蛍光体の表面に付着させる方法（特開平4-230996号公報、米国特許5156885号明細書参照）が提案されている。これらの方法では、優れた防湿効果が得られるが、流動床反応器のような特殊な反応容器が必要であり、また高温にさらされるため、蛍光体の特性劣化も大きい。

【0005】これらの問題を解決するために、溶液中でEL蛍光体の表面に金属アルコキシドの加水分解、縮重合反応により、金属酸化物などを被覆する試みがなされているが、十分な防湿性を得るためには膜厚を大きくしなければならぬ。しかし、金属酸化物を厚く被覆した場合、膜の乾燥の際に、未反応の水酸基が脱水縮合を起こして水分子が脱離するため、金属酸化物が収縮し、膜がひび割れてしまう。

【0006】また、別の方法として、乾燥状態の金属酸化物微粒子とEL蛍光体粒子とを水中の分散させ、これを濾過、乾燥することにより、EL蛍光体粒子表面を金属酸化物粒子で被覆することが考えられる。しかし、この方法では、被膜のひび割れは改善されるが、金属酸化物微粒子どうしの間隙が大きく、また、EL蛍光体表面と金属酸化物微粒子との接着力も非常に弱いので、十分な防湿性は得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上の従来の方法における問題点を要約すると、EL蛍光体を金属ハロゲン化合物で直接に防湿処理する方法は、特殊な反応容器が必要であり、また熱によるEL蛍光体の諸特性に悪影響を及ぼすという問題を有していた。また、反応性防湿剤溶液

による被覆処理は、膜のひび割れを生じやすく、金属酸化物微粒子による被膜形成は、間隙、膜とEL蛍光体との付着力などの問題があり、いずれも十分な防湿性は得られていない。そのため、簡易で、EL蛍光体の諸特性に悪影響を及ぼさない防湿処理が要求されている。

【0008】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、実用上十分な防湿性と蛍光体特性を有するEL蛍光体、およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この目的を達成するために検討を重ねた結果、金属酸化物微粒子と、金属アルコキシドおよび／またはその誘導体とによってEL蛍光体の表面を処理し、上記金属酸化物微粒子とマトリックス相からなる疎水性被膜を形成することにより、その目的を達成しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明のEL蛍光体は、硫化亜鉛に、銅およびマンガンをから選ばれた少なくとも1種の付活剤と、塩素、臭素、ヨウ素およびアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の共付活剤とを含有する電場発光蛍光体粒子であって、該蛍光体粒子表面に、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンから選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粒子、ならびに二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよびそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種を含むマトリックス相からなる被膜が設けられていることを特徴とする。ここに、マトリックス相とは、被膜中に分散する金属酸化物微粒子の周囲を埋めるように形成された連続相をいう。

【0011】また、本発明のEL蛍光体の製造方法は、硫化亜鉛に、銅およびマンガンをから選ばれた少なくとも1種の付活剤と、塩素、臭素、ヨウ素またはアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の共付活剤を含有する電場発光蛍光体粒子、ならびに二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンから選ばれた少なくとも1種の金属酸化物微粒子を、上記金属の金属アルコキシドおよびその誘導体から選ばれた少なくとも1種からなるマトリックス相前駆体を含む有機溶媒溶液中に分散させて、分散体を調製する工程；ならびに該分散体より有機溶媒を除去し、該前駆体を二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタンおよびそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種を含むマトリックス相に転換させ、電場発光蛍光体粒子の表面に、該金属酸化物微粒子と該マトリックス相からなる被膜を形成させる工程を含むことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のEL蛍光体は、その粒子表面に疎水性被膜として、金属酸化物微粒子と、金属酸化物またはその誘導体からなるマトリックス相とで構成

される被膜を有する。

【0013】本発明において表面処理に供されるEL蛍光体粒子は、上述のように、硫化亜鉛に、付活剤として銅およびマンガンの少なくとも1種、共付活剤として塩素、臭素、ヨウ素およびアルミニウムの少なくとも1種を含有するものである。粒径は、特に限定されないが、通常1〜20 μm である。

【0014】本発明において、EL蛍光体の表面に形成される被膜を構成する一方の成分は、金属酸化物微粒子である。該微粒子は、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンの1種または2種以上からなり、その粒径は、2〜30nmの範囲のものが好ましい。2nm未満のものは工業的に入手しにくく、30nmを越えると、蛍光体のような粒子の表面に好適な被膜を形成することができない。このよな金属酸化物微粒子としては、金属塩化物の気相分解による煙霧質二酸化ケイ素、煙霧質酸化アルミニウム、煙霧質二酸化チタンのような乾式法金属酸化物のほか；ケイ酸ナトリウムのような塩の酸による分解で得られる湿式法金属酸化物、オルガノゲルの加圧分解によるものなど、各種の製造方法によって得られるものが用いられる。

【0015】本発明において、金属酸化物微粒子とともに疎水性被膜を構成する他方の成分は、金属酸化物またはその誘導体からなるマトリックス相である。該マトリックス相は、金属酸化物微粒子相互、および該微粒子とベースのEL蛍光体とを強固に接着させる。マトリックスを形成する金属酸化物としては、上記の微粒子と同様に、二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンから選ばれるが、1種でも2種以上でもよく、また、用いられる金属酸化物微粒子と同一でも異なってもよい。また、一部は金属酸化物誘導体であってもよい。誘導体としては、該マトリックス相を形成する際に、加水分解されず、または縮合されずに金属原子に結合して残存したアルコキシ基および／または水酸基を有する金属酸化物を挙げることができる。

【0016】疎水性被膜における金属酸化物微粒子とマトリックス相との比率は任意であるが、金属酸化物微粒子に対するマトリックス相の重量比が5〜20の範囲が、良好な疎水性被膜が得られることから好ましい。この比が5未満の場合、縮合によってマトリックス相を形成する工程で凝集を起こし、20を越えると、生成した被膜がひび割れる傾向がある。

【0017】疎水性被膜の厚さは、通常0.1〜3.0 μm である。

【0018】本発明のEL蛍光体は、代表的には次のようにして製造される。すなわち、まず、第1工程として、前述のような付活剤と共付活剤を含有する硫化亜鉛EL蛍光体と、前述の金属酸化物微粒子とを、金属アルコキシドおよび／またはその誘導体であるマトリックス相前駆体を溶解した有機溶媒溶液中に分散させて、分散

体を調製する。

【0019】金属アルコキシドやその誘導体は、加水分解と縮合によって前述の金属酸化物マトリックス相を形成する前駆体として用いられる。金属原子はケイ素、アルミニウムおよびチタンから選ばれ、1種でも2種以上でもよく、また金属酸化物微粒子の金属と同一でも異なってもよい。アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルおよびオクチルが例示され、また置換アルキル基としては、2-メトキシエチル、2-エトキシエチルおよび2-ブトキシエチルのようなアルコキシ置換アルキル基が例示される。取扱いが容易で、しかも加水分解性が高く、比較的低温の加熱で酸化物を形成し、縮合反応による副生物の離脱で大きな収縮を生じないことから、エチル、プロピル、ブチル、2-メトキシエチルのような置換または非置換の低級アルキル基が好ましい。

【0020】このような金属アルコキシドおよびその誘導体としては、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シランのような置換または非置換のアルコキシシラン類；アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*n*-プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ-*n*-ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド、アルミニウムトリ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリス(ヘキシルオキシド)、アルミニウムトリス(2-エチルヘキシルオキシド)、アルミニウムトリス(2-メトキシエトキシド)、アルミニウムトリス(2-エトキシエトキシド)、アルミニウムトリス(2-ブトキシエトキシド)のような置換または非置換のアルミニウムアルコキシド類；ならびにチタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)のようなチタンアルコキシド類が例示され、またこれらの金属アルコキシド類のオリゴマーである部分加水分解縮合物や、それら相互またはモノマーである金属アルコキシドとの混合物もまた本発明に用いることができる。

【0021】これらのうち、前述の理由から、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシドのような低級アルキル基を有する金属アルコキシドが好ましい。

【0022】有機溶媒としては、マトリックス相前駆体を溶解させるものであればよく、アルコール類などが例示されるが、金属アルコキシドの溶解性が優れ、比較的低温で揮散することから、メタノール、エタノール、ブ

ロパノール、ブタノールのような、直鎖状または分岐状の低級アルコールが好ましい。ただし、水との親和性の高いものは、脱水して用いることが好ましい。

【0023】有機溶媒に分散させる硫化亜鉛EL蛍光体および金属酸化物微粒子の量、ならびに金属アルコキシドの添加量は、いずれも、硫化亜鉛EL蛍光体表面に所望の厚さの疎水性被膜を形成でき、かつ該疎水性被膜中の金属酸化物微粒子に対するマトリックス相の、前述の重量比を満足させる量である。

【0024】得られた分散体は、粉体が分散したスラリー状である。

【0025】次に、第2工程として、第1工程で得られた分散体から、溶媒を除去する。溶媒の除去は、たとえば高速で回転するアトマイザーを備えたスプレードライヤーに、窒素雰囲気中で、該分散体をたとえば100〜200℃で供給し、溶媒を揮散させることによって行われる。この工程で、分散体に含まれるマトリックス相前駆体は、系中の水分によって加水分解するとともに重縮合して、対応する金属酸化物からなるマトリックス相に転換する。ただし、理論量未満の水分を用いるなど、反応条件により、一部のアルコキシ基が加水分解されずに、金属酸化物中の金属原子に結合して残っても差支えない。また、重縮合反応は完全に進行せず、金属原子に結合した水酸基が残存する。

【0026】それとともに、上記の分散体中に存在したEL蛍光体に、これも分散体中に存在した金属酸化物微粒子が、上記の反応によって得られたマトリックス相によって結合され、該EL蛍光体の表面に、該金属酸化物微粒子と該マトリックス相からなる被膜が形成される。上記の温度条件で、水酸基どうしの縮合がさらに進行して、疎水性被膜が完成する。

【0027】

【作用】EL蛍光体の表面に本発明によって形成された疎水性被膜は、金属酸化物微粒子と、金属アルコキシドまたはその誘導体を前駆体として得られた金属酸化物マトリックス相からなるので、該前駆体のみから形成される金属酸化膜被膜に比べて、金属酸化物微粒子が存在するだけ、被膜形成の際の縮合による被膜の収縮が少なく、そのために、膜厚を上げても収縮による被膜のひび割れを生じない。一方、金属酸化物微粒子のみから形成される金属酸化物被膜に比べて、マトリックス相によって蛍光体表面への接着力が強く、また該微粒子相互の間隙もマトリックス相によって埋められるために、被膜の強度および疎水性も高い。そのため、ひび割れを生じないで、十分な膜厚、接着力および強度の高い疎水性被膜が得られ、EL蛍光体の水による劣化を防ぐことができる。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これらの実施例によって限定さ

れるものではない。

【0029】実施例1

ZnS粉末を母体とし、これにCuSO₄、NaBrおよびKBrを湿式で混合し、得られたスラリーを乾燥した後、H₂S雰囲気中、900℃で120分間焼成して、ZnS:Cu, Br型のEL蛍光体を得た。

【0030】上記ZnS:Cu, Br型EL蛍光体1,000gと、粒径が10nmの二酸化チタン微粒子10gとを、あらかじめテトラエトキシシラン400gを溶解したイソプロパノール2,000ml中に分散させて、スラリー状の分散体を得た。これを窒素雰囲気（酸素濃度3%以下）、150℃、アトマイザー回転数15,000rpm、スラリー供給速度40g/minの条件でスプレードライヤーに供給して、イソプロパノールを揮散させた。テトラエトキシシランはEL蛍光体の表面で加水分解と重縮合によって二酸化ケイ素マトリックス相を形成し、二酸化チタン微粒子とともに、該EL蛍光体の表面を覆う疎水性被膜を形成した。得られた粉末をさらに150℃で6時間乾燥して、目的とするEL蛍光体を得た。

【0031】実施例2

実施例1で用いたのと同様のZnS:Cu, Br型EL蛍光体1,000gと、粒径が10nmの二酸化チタン微粒子10gとを、あらかじめアルミニウムトリエトキシド400gを溶解したメタノール4,000ml中に分散させて、スラリー状の分散体を得た。これを窒素雰囲気（酸素濃度3%以下）、150℃、アトマイザー回転数20,000rpm、スラリー供給速度60g/minの条件でスプレードライヤーに供給して、メタノールを揮散させた。アルミニウムトリエトキシドはEL蛍光体の表面で加水分解と重縮合によって酸化アルミニウムマトリックス相を形成し、二酸化チタン微粒子とともに、該EL蛍光体の表面を覆う疎水性被膜を形成した。得られた粉末をさらに150℃で6時間乾燥して、目的とするEL蛍光体を得た。

【0032】実施例3

実施例1で用いたのと同様のZnS:Cu, Br型EL蛍光体1,000gと、粒径が10nmの酸化アルミニウム微粒子20gとを、あらかじめチタンテトラエトキシド500gを溶解したエタノール2,000ml中に分散

10

20

30

*させて、スラリー状の分散体を得た。これを窒素雰囲気（酸素濃度3%以下）、120℃、アトマイザー回転数25,000rpm、スラリー供給速度60g/minの条件でスプレードライヤーに供給して、エタノールを揮散させた。チタンテトラエトキシドはEL蛍光体の表面で加水分解と重縮合によって二酸化チタンマトリックス相を形成し、酸化アルミニウム微粒子とともに、該EL蛍光体の表面を覆う疎水性被膜を形成した。得られた粉末をさらに150℃で6時間乾燥して、目的とするEL蛍光体を得た。

【0033】実施例4

実施例1で用いたのと同様のZnS:Cu, Br型EL蛍光体1,000gと、粒径が5nmの二酸化ケイ素微粒子30gとを、あらかじめチタンテトラエトキシド400gを溶解したエタノール3,000ml中に分散させて、スラリー状の分散体を得た。これを窒素雰囲気（酸素濃度3%以下）、150℃、アトマイザー回転数25,000rpm、スラリー供給速度40g/minの条件でスプレードライヤーに供給して、エタノールを揮散させた。チタンテトラエトキシドはEL蛍光体の表面で加水分解と重縮合によって二酸化チタンマトリックス相を形成し、二酸化ケイ素微粒子とともに、該EL蛍光体の表面を覆う疎水性被膜を形成した。得られた粉末をさらに150℃で6時間乾燥して、目的とするEL蛍光体を得た。

【0034】評価

実施例1～4で得られたEL蛍光体をそれぞれ用いて、シアノエチルセルロースをバインダーとし、防湿フィルムを用いないで電場発光パネル（以下、ELパネルという）を作製した。また、比較例として、実施例1に用いたのと同様のZnS:Cu, Br型EL蛍光体を、表面処理せずにそのまま用いて、同様の方法でELパネルを作製した。これらのELパネルに100V、400Hzの交流電圧を印加し、初期発光輝度および輝度半減期を測定した。

【0035】その結果を、比較例のELパネルの初期発光輝度と輝度半減期をそれぞれ100とする相対値として、表1に示す。

【0036】

【表1】

	金属酸化物 微粒子	金属アルコキシド	初期発光輝度 (相対値, %)	輝度半減時間 (相対値, %)
実施例1	TiO ₂	Si (OC ₂ H ₅) ₄	93	580
実施例2	TiO ₂	Al (OC ₂ H ₅) ₃	90	610
実施例3	Al ₂ O ₃	Ti (OC ₂ H ₅) ₄	88	670
実施例4	SiO ₂	Ti (OC ₂ H ₅) ₄	89	790
比較例	—	—	100	100

表1

【0037】表1から明らかなように、実施例1～4で得られたEL蛍光体を用いたELパネルは、比較例1のELパネルに比べて、初期発光輝度はほぼ同等か、わずかの低下を示したのみで、輝度半減期は5.8～7.9倍と著しい向上を示した。

【0038】なお、付活剤としてマンガンを用いた硫化亜鉛EL蛍光体、ならびに共付活剤として塩素、ヨウ素またはアルミニウムを用いた硫化亜鉛EL蛍光体についても同様の実験を行った。それぞれ、本発明によって疎水性被膜を形成させて得たEL蛍光体を用いたELパネルは、非処理のEL蛍光体を用いたELパネルに比べ

て、初期発光輝度はほぼ同等で、優れた輝度半減期を示した。

【0039】

【発明の効果】本発明のEL蛍光体は、蛍光体粒子表面を金属酸化物微粒子および金属アルコキシドから生成する金属酸化物マトリックス相による疎水性被膜によって被覆されているため、蛍光体の特性に大きな影響を与えることなく、防湿性を大幅に向上させることができる。したがって、本発明のEL蛍光体を用いて、より薄形のELパネルの製造が可能となり、薄形画像機器の実用上大きく貢献するので、その工業的価値は高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09K 11/08

識別記号

庁内整理番号

FI

C09K 11/08

技術表示箇所

G